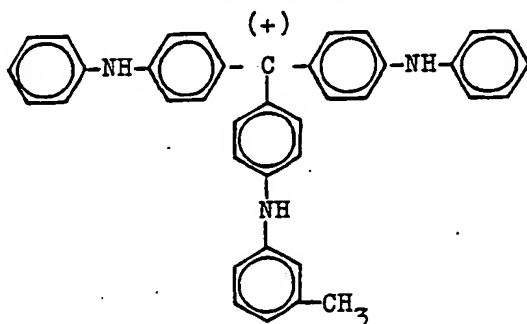



 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :  G03G 9/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 04442  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Juni 1988 (16.06.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00003 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1987 (07.01.87)  (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 41 525.1 (32) Prioritätsdatum: 5. Dezember 1986 (05.12.86) (33) Prioritätsland: DE	(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MACHOLDT, Hans-Tobias [DE/DE]; Waldstrasse 20, D-6100 Darmstadt (DE). SIEBER, Alexander [DE/DE]; Wartburgstrasse 76, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).	Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	

(54) Title: BLUE COLOURING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC RECORDING PROCESS WITH POSITIVE REGULATING PROPERTIES

(54) Bezeichnung: BLAUES FARBMITTEL FÜR ELEKTROPHOTOGRAPHISCHE AUFZEICHNUNGSVERFAHREN MIT POSITIVER STEUERWIRKUNG



(57) Abstract

A blue colouring agent with positive regulating properties for electrophotographic recording processes is essentially composed of a compound having the formula (I) and characterized, in the X-ray diffraction pattern, by a strong band at  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 18.47, by three medium bands at  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 5.97, 12.01, 13.90 and by three weak wide bands at  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 20.0, 21.7, 22.5, 24.8, 28.2, 30.7, 32.2. The colouring agent is used for producing toners or developers useful for electric photocopying or reproducing documents and for printing electrically, optically or magnetically recorded information or for colour-proofing.

(57) Zusammenfassung

Blaues Farbmittel mit positiver Steuerwirkung für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, bestehend im wesentlichen aus der Verbindung der Formel (I) gekennzeichnet im Röntgenbeugungsdiagramm durch eine starke Bande bei  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 18,47, drei mittelstarke Banden bei  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 5,97; 12,01; 13,90 und schwache breite Banden bei  $2\theta^\circ$  (CuK $\alpha$ ) 20,0; 21,7; 22,5; 24,8; 28,2; 30,7; 32,2, und die Verwendung des Farbmittels zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

## HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

## Beschreibung

Blaues Farbmittel für elektrophotographische  
Aufzeichnungsverfahren mit positiver Steuerwirkung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein blaues Farbmittel  
auf Basis eines Triaminotriphenylmethanfarbstoffes zum  
Einfärben von Tonern und Entwicklern für  
elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, welches  
5 gezielt substituiert als hochkristallines Sulfatsalz  
vorliegt und dadurch besonders günstige  
Ladungssteuereigenschaften besitzt. Auf Grund seiner Farbe  
eignet sich das Farbmittel weiterhin als farbgebende  
Komponente für blaue und grüne Toner bzw. Entwickler oder  
10 als Schönungsmittel für schwarze und braune Toner bzw.  
Entwickler.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird  
beispielsweise auf einem Photoleiter ein "latentes  
Ladungsbild" erzeugt. Dies erfolgt beispielsweise durch  
15 Aufladung des Photoleiters durch eine Corona-Entladung und  
anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch  
aufgeladenen Oberfläche des Photoleiters, wobei durch die  
Belichtung der Ladungsabfluß zur geerdeten Unterlage an den  
belichteten Stellen bewirkt wird. Anschließend wird das  
20 so erzeugte "latente Ladungsbild" durch Aufbringen eines  
Toners entwickelt.

In einem darauffolgenden Schritt wird der Toner vom  
Photoleiter auf beispielsweise Papier, Textilien,  
Folien oder Kunststoff übertragen und dort beispielsweise  
25 durch Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung  
fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend  
gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang  
zur Verfügung.

In zahlreichen Patentschriften wird die Optimierung von  
30 Tonern beschrieben, wobei u.a. der Einfluß des  
Tonerbindemittels (Variation von Harz/Harzkomponenten oder  
Wachs/Wachskomponenten), der Einfluß von Steuermitteln oder  
anderen Zusatzstoffen oder der Einfluß von Carriern (bei  
Zweikomponentenentwicklern) und Magnetpigmenten (bei  
35 Einkomponentenentwicklern) untersucht wurden

(US-PS 2 221 776). Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladbarkeit Q/M (Ladung pro Masseinheit).

5 In neuerer Zeit haben insbesondere positiv aufladbare Toner an Bedeutung gewonnen, u.a. wegen ihres Einsatzes in Laserdruckern mit anorganischen Photoleitern oder in Kopierern, die mit organischen Photoleitern (OPC) zum Aufzeichnen des latenten Ladungsbildes ausgerüstet sind. Die kostengünstigen organischen Photoleiter finden vor  
10 allem wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit, beispielsweise als Trommel oder Masterband, und wegen ihrer einfachen Entsorgung in zunehmendem Maße Verwendung. Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit positiven triboelektrischer Aufladbarkeit zu erhalten, werden häufig  
15 sogenannte Steuermittel (auch Ladungskontrollmittel genannt) zugesetzt. Neben dem Vorzeichen der Ladungssteuerung ist das Ausmaß des Steuereffektes wichtig, da eine höhere Wirksamkeit eine geringere Einsatzmenge erlaubt.

20 Außer Vorzeichen und Höhe der Steuerwirkung eines Ladungskontrollmittels ist seine Auswirkung auf die Ladungskonstanz des Toners wichtig. In der Praxis ist dies insofern von zentraler Bedeutung, als der Toner  
25 im Entwicklergemisch, bevor er auf den Photoleiter übertragen wird, einer erheblichen Aktivierzeit ausgesetzt ist, weil er während des Kopier- bzw. Druckvorgangs für einen Zeitraum der Herstellung von bis zu mehreren tausend Kopien im Entwicklergemisch verbleiben kann. Die  
30 Anforderung an den Toner ist daher, daß unabhängig von der Aktivierdauer, eine möglichst gleichbleibende Toneraufladbarkeit gewährleistet ist. Da Tonerbindemittel allein in der Regel eine starke Änderung der Aufladbarkeit in Abhängigkeit von der Aktivierzeit aufweisen, ist es  
35 Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladbarkeit einzustellen und zum anderen der Aufladbarkeitsdrift des Tonerbindemittels

entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladbarkeit zu sorgen. Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner bzw. Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner bzw. Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Ladungskontrollmittel mit positiver Steuerwirkung zu finden, welche sich konzentrationsabhängig einstellen läßt und dessen Ladungskontrolleigenschaften dem Toner bzw. Entwickler zu möglichst geringen Alterungserscheinungen verhelfen und das zudem als Farbmittel für blaue und grüne oder als Schönungszusatz für schwarze, gelbe, rote und braune Toner bzw. Entwickler geeignet ist.

Zum Erhalt positiv aufladbarer Toner bzw. Entwickler werden als Ladungssteuermittel häufig beispielsweise Nigrosine, quaternäre Ammoniumverbindungen (US-PS 4 560 635) oder Metallkomplexe (EP O 141 377) eingesetzt. Auch Triphenylmethanfarbstoffe als positive Ladungssteuermittel werden in zahlreichen Patentschriften beschrieben, wobei die bisher beanspruchten Verbindungen aber kaum Verwendung gefunden haben, weil sie stets mit gewissen Mängeln behaftet waren.

So wird beispielsweise in den japanischen Patentanmeldungen 58-97056 und 56-46248 die Verwendung von speziellen Rosanilinsulfonsäure-Derivaten als positive Ladungssteuermittel beschrieben. In DE-OS 3 527 306 werden die Chloride von bestimmten Triphenylmethanfarbstoffen als positive Ladungssteuermittel beschrieben. In der japanischen Patentanmeldung 60-107654 wird die Wirkung von halogenierten Triphenylmethanfarbstoffen, und in den Beispielen der japanischen Patentanmeldungen 59-77447, 54-84732, 61-6661 und 52-113739 wird die Wirkung einiger

Salze (Triphenylborate, Chloride, Hydrogensulfate)  
spezieller Triphenylmethanfarbstoff-Derivate beschrieben.

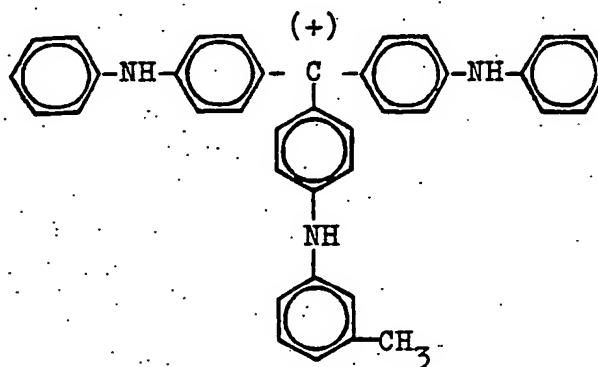
Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß ein speziell  
5 substituiertes Triaminotriphenylmethanfarbmittel in Form  
seines hochkristallinen "Farbbasensulfats" (als  
Farbbasensulfat bezeichnet man das Produkt der Umsetzung  
eines Phenylimino-2,5-cyclohexadien-1-yliden-methylen)-  
bis-diphenylamins, der "Farbbase", mit Schwefelsäure) eine  
10 sehr hohe positive konzentrationsabhängige Steuerwirkung  
besitzt, und daß dieses hochkristalline Farbbasensulfat  
Tonern bzw. Entwicklern bei der triboelektrischen Aufladung  
überraschend günstige Eigenschaften hinsichtlich ihrer  
Alterung verleiht und somit für die Praxis besonders  
15 geeignet ist.

Darüber hinaus ist dieses Farbmittel als farbgebende  
Komponente für blaue und grüne oder als Schönungskomponente  
für schwarze, gelbe, rote und braune Toner bzw. Entwickler  
20 geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein blaues  
Farbmittel mit positiver Steuerwirkung, bestehend im  
wesentlichen aus der Verbindung der Formel

25

30



$$\frac{\text{SO}_4}{2}$$

35 gekennzeichnet im Röntgenbeugungsdiagramm durch eine starke  
Bande bei  $2\theta^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ ) 18,47, drei mittelstarke Banden bei

28° (CuK $\alpha$ ) 5,97; 12,01; 13,90 und schwache breite Banden bei 26° (CuK $\alpha$ ) 20,0; 21,7; 22,5; 24,8; 28,2; 30,7; 32,2, sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden, sowie dessen Verwendung als farbgebende Komponente für blaue und grüne Toner bzw. Entwickler oder als Schönungsmittel für schwarze, rote gelbe und braune Toner bzw. Entwickler.

So zeigt beispielsweise ein Toner mit 5 Gewichtsprozent des erfindungsgemäßen Farbmittels eine Aufladbarkeit von + 49,1  $\mu\text{C/g}$ , ein Toner mit 1 bzw. 0,5 Gewichtsprozent des erfindungsgemäßen Farbmittels eine Aufladbarkeit von + 21,5  $\mu\text{C/g}$  bzw. + 15,8  $\mu\text{C/g}$  (siehe nachstehende Beispiele 1 bis 3).

Setzt man statt des erfindungsgemäßen Farbbasensulfates die Monosulfonsäure (Reflex-Blau R, C.I. Pigment Blue 61) der beanspruchten Verbindung ein, so zeigt diese im entsprechenden Toner eine sehr viel geringere Ladungssteuereigenschaft. Ein Toner mit 5 Gewichtsprozent dieses Ladungssteuermittels (Monosulfonsäure) zeigt beispielsweise eine Aufladbarkeit von lediglich + 18,6  $\mu\text{C/g}$  (Vergleichsbeispiel 6), ein Toner mit 1 oder 0,5 Gewichtsprozent dieses Mittels eine Aufladbarkeit von nur + 4,8  $\mu\text{C/g}$  bzw. -5,4  $\mu\text{C/g}$  (Vergleichsbeispiele 7 und 8). Ein Zusatz von 0,5 Gewichtsprozent dieses Steuermittels (Monosulfonsäure) reicht also im Gegensatz zum erfindungsgemäßen Steuermittel nicht mehr aus, um der triboelektrischen, negativen Eigenaufladbarkeit des Harzes (Tonerbindemittels) entgegenwirken zu können. Auch hinsichtlich der Konstanz seines Ladungssteuereffektes (der Alterung) zeigen sich schlechtere Eigenschaften bis hin zur Umkehr der Polarität der Aufladbarkeit (Vergleichsbeispiel 6).

Nach einer bestimmten Aktivierdauer ist dieses Steuermittel nicht mehr in der Lage, der triboelektrischen negativen Eigenaufladbarkeit des Harzes genügend gegenzusteuern.

5 Das erfindungsgemäße hochkristalline Farbbasensulfat weist im Vergleich zu beispielsweise den Chloriden der entsprechenden Farbbase deutlich günstigere Ladungssteuereigenschaften auf (Vergleichsbeispiel 5),  
10 ebenso wie Toner bzw. Entwickler mit der hochkristallinen Modifikation des erfindungsgemäßen Farbbasensulfates eine deutlich bessere Dauerbelastbarkeit zeigen (geringere Alterungserscheinungen) als solche mit einer röntgenamorphen Modifikation des Farbbasensulfates (Vergleichsbeispiel 4).

15 Gegenüber Vergleichsbeispiel 12 zeigt sich, daß die sehr gute Eignung des erfindungsgemäßen Farbmittels als positives Ladungssteuermittel u.a. in dem konsequenten Verzicht auf Sulfonsäure-Gruppen begründet ist. Bei dem  
20 im Vergleichsbeispiel 12 eingesetzten Farbmittel handelt es sich statt um das Sulfatsalz um das Tri-Sulfonsäurederivat des beanspruchten Farbmittels. Der entsprechende Toner zeigt eine Aufladbarkeit von  $-6,5 \mu\text{C/g}$ ; eine positive Steuerwirkung ist nicht erkennbar.

25 Die in den Vergleichsbeispielen 9, 10 und 11 eingesetzte Triphenylmethanfarbbase (C.I. Solvent Blue 125) ist für die Praxis nicht geeignet, zum einen wegen seines nur mäßigen Ladungssteuervermögens, zum anderen wegen der schlechten  
30 Konstanz seines Ladungssteuereffektes (Alterung), was bis zur Umkehr der Polarität des Toners führt (Vergleichsbeispiel 9).

35 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Farbmittels wird in der DE-PS 1 919 724 beschrieben.



Gegenüber den in den Vergleichsbeispielen angeführten Triphenylmethanfarbmitteln unterscheidet sich das erfindungsgemäße Farbmittel durch sein deutlich stärkeres, positives Ladungssteuerverhalten und durch die deutlich bessere Konstanz seines Ladungssteuereffektes.

Das erfindungsgemäße Farb- und Steuermittel erlaubt es, einen Toner oder Entwickler gleichzeitig zu färben bzw. zu schönen und, konzentrationsabhängig, gezielt triboelektrisch positiv zu steuern, was u.a. den Vorteil hat, daß neben dem Farbmittel nicht noch zusätzlich Steuermittelsubstanz in die ohnehin schon komplexen Tonerrezepturen eingearbeitet werden muß. Dadurch entfallen Probleme der Verträglichkeit, Mischbarkeit oder der Steuermittelmigration.

Zur Einarbeitung des erfindungsgemäßen Farbmittels in das Tonerbindemittel können grundsätzlich entweder getrocknetes und gemahlenes Farbmittel oder eine wäßrige Dispersion oder ein Preßkuchen verwendet werden.

Die Höhe der elektrostatischen Aufladung des Toners unter Verwendung des beanspruchten Farbmittels wurde an Standardsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Aktivierung des Toners in einem Zweikomponentenentwickler erfolgt durch Verwirbelung des Toners mit einem Carrier (3 Teile Toner auf 97 Teile Carrier) auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute).

Bei der Bestimmung des Q/M-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß. Es wurde daher streng darauf geachtet, daß die bei den Sichtungen erhaltenen und in den nachstehenden Beispielen aufgeführten Tonerproben bezüglich der Teilchengrößenverteilung einheitlich waren.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

5 Beispiel 1

5 Teile des erfindungsgemäß beanspruchten Farbmittels wurden mittels eines Kneters der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 60 Minuten in 95 Teilen Tonerbindemittel (<sup>(R)</sup>Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock (Styrol-Methacrylat-Copolymerisat)) dispergiert. Anschließend wurde  
10 auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.

15 Die gewünschte Teilchenfraktion wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymerisat 90:10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm des Typs 90 µm Xerographic Carrier der Firma Plasma Materials Inc. aktiviert.

20 Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/M-Meßstand (vgl. hierzu J.H. Dessauer, H.E. Clark, "Xerography and related Proceses", Focal Press, N.Y. 1965, Seite 289); durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm  
25 (508 Mesh per inch), Fa. Gebrüder Kufferath, Düren; wurde sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen werden kann.

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert  
30 zu + 49,1 µC/g bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 2 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 34,7 µC/g bestimmt.

35 Bei einer Aktivierdauer von 24 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 28,4 µC/g bestimmt.

## Beispiel 2

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teilen Tonerbindemittel nur 1 Teil des erfindungsgemäßen Farbmittels in 99 Teilen Tonerbindemittel eingesetzt wurde.

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 21,5  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## 10 Beispiel 3

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teilen Tonerbindemittel nur 0,5 Teile des erfindungsgemäßen Farbmittels in 99,5 Teilen Tonerbindemittel eingesetzt wurden.

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 15,8  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## 20 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen des erfindungsgemäßen Farbmittels 5 Teilen einer röntgenamorphen Form des erfindungsgemäßen Farbmittels eingesetzt wurden.

25 Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 51,8  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 2 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 39,1  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 24 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 22,3  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## 35 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen des erfindungsgemäßen Farbmittels 5 Teile "Farbbasenchlorid" in den Toner

eingearbeitet wurden. (Das "Farbbasenchlorid" wird hergestellt durch Umsetzen der in der DE-PS 1 919 724, Beispiel 9 aufgeführten Farbbase mit HCl).

5 Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 1,0  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 2 Stunden wurde der Q/M-Wert zu - 0,4  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

10

Bei einer Aktivierdauer von 24 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 3,2  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

15 Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen des erfindungsgemäßen Farbmittels 5 Teile des herkömmlich verwendeten Triaminotriphenylmethanfarbmittels (C.I. Pigment Blue 61 (Reflex-Blau R)) in den Toner eingearbeitet wurden.

20

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 18,6  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

25

Bei einer Aktivierdauer von 2 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 1,8  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 24 Stunden wurde der Q/M-Wert zu - 5,2  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

30

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 6 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teile Tonerbindemittel nur 1 Teil Reflex-Blau R in 99 Teile Tonerbindemittel eingearbeitet wurde.

35

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 4,8  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 6 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teile Tonerbindemittel nur 0,5 Teile Reflex-Blau R in 99,5 Teile Tonerbindemittel eingearbeitet wurden.

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu - 5,4  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## 10 Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen des beanspruchten Farbmittels 5 Teile der freien Base eines Triaminotriphenylmethanfarbmittels in den Toner eingearbeitet wurden. Das zum Vergleich eingesetzte Farbmittel ist das C.I. Solvent Blue 66 (Brillantblau-Base SM).

20 Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 29,2  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

Bei einer Aktivierdauer von 2 Stunden wurde der Q/M-Wert zu + 12,7  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

25 Bei einer Aktivierdauer von 24 Stunden wurde der Q/M-Wert zu - 4,8  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

30 Es wurde, wie in Beispiel 9 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teile Tonerbindemittel nur 1 Teil Brillantblau-Base SM in 99 Teile Tonerbindemittel eingearbeitet wurde.

35 Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 7,2  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 9 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen in 95 Teile Tonerbindemittel 0,5 Teile Brillantblau-Base SM in 99,5 Teile Tonerbindemittel eingearbeitet wurden.

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu + 4,0  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## 10 Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel)

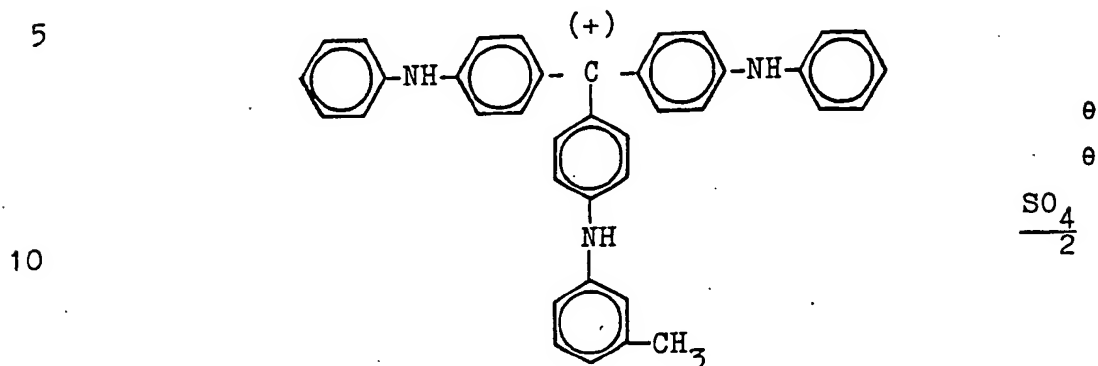
Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt 5 Teilen des erfindungsgemäßen Farbmittels 5 Teile Tintenblau RG 1 in den Toner eingearbeitet wurden.

15

Bei einer Aktivierdauer von 30 Minuten wurde der Q/M-Wert zu - 6,5  $\mu\text{C/g}$  bestimmt.

## Patentansprüche

1. Blaues Farbmittel mit positiver Steuerwirkung für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, bestehend im wesentlichen aus der Verbindung der Formel

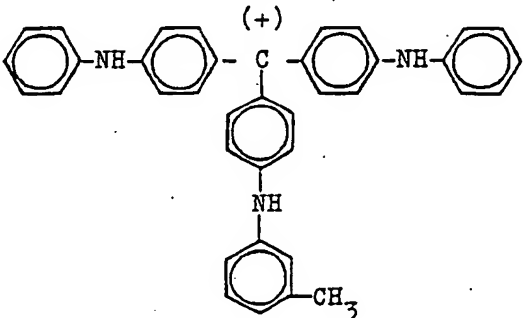


15 gekennzeichnet im Röntgenbeugungsdiagramm durch eine starke Bande bei 2 $\theta$ ° (CuK $\alpha$ ) 18,47, drei mittelstarke Banden bei 2 $\theta$ ° (CuK $\alpha$ ) 5,97; 12,01; 13,90 und schwache breite Banden bei 2 $\theta$ ° (CuK $\alpha$ ) 20,0; 21,7; 22,5; 24,8; 28,2; 30,7; 32,2.

- 20 2. Verwendung des in Anspruch 1 genannten Farbmittels zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im
- 25 Colorproofing eingesetzt werden.

- 30 3. Verwendung des in Anspruch 1 genannten Farbmittels als farbgebende Komponente für blaue und grüne Toner bzw. Entwickler oder als Schönungsmittel für schwarze, rote, gelbe und braune Toner bzw. Entwickler.


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :  G 03 G 9/08	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 04442  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Juni 1988 (16.06.88)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP87/00003 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. Januar 1987 (07.01.87)  (31) Prioritätsaktenzeichen: P 36 41 525.1 (32) Prioritätsdatum: 5. Dezember 1986 (05.12.86) (33) Prioritätsland: DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MACHOLDT, Hans- Tobias [DE/DE]; Waldstrasse 20, D-6100 Darmstadt (DE). SIEBER, Alexander [DE/DE]; Wartburgstrasse 76, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGE- SELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).  (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.  (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts: 28. Juli 1988 (28.07.88)
(54) Title: BLUE COLOURING AGENT FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC RECORDING PROCESS WITH POSI- TIVE REGULATING PROPERTIES  (54) Bezeichnung: BLAUES FARBMITTEL FÜR ELEKTROPHOTOGRAPHISCHE AUFEICHNUNGSVERFAH- REN MIT POSITIVER STEUERWIRKUNG  <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;"> <math display="block">\frac{SO_4}{2}</math> </div> <div style="margin-left: 20px;">           (I)         </div> </div> (57) Abstract  A blue colouring agent with positive regulating properties for electrophotographic recording processes is essentially composed of a compound having the formula (I) and characterized, in the X-ray diffraction pattern, by a strong band at 28° (CuKα) 18.47, by three medium bands at 28 (CuKα) 18.47, by three medium bands at 28 (CuKα) 5.97, 12.01, 13.90 and by three weak wide bands at 28° (CuKα) 20.0, 21.7, 22.5, 24.8, 28.2, 30.7, 32.2. The colouring agent is used for producing toners or developers useful for electric photocopying or reproducing documents and for printing electrically, optically or magnetically recorded information or for colour-proofing.  (57) Zusammenfassung  Blaues Farbmittel mit positiver Steuerwirkung für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren, bestehend im wesentlichen aus der Verbindung der Formel (I) gekennzeichnet im Röntgenbeugungsdiagramm durch eine starke Bande bei 28° (CuKα) 18,47, drei mittelstarke Banden bei 28° (CuKα) 5,97; 12,01; 13,90 und schwache breite Banden bei 28° (CuKα) 20,0; 21,7; 22,5; 24,8; 28,2; 30,7; 32,2, und die Verwendung des Farbmittels zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.		



**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 87/00003

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl <sup>4</sup> G 03 G 9/08		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl <sup>4</sup>	G 03 G; C 09 B	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	DE, A, 3527306 (RICOH) 6 February 1986 see abstract; claims cited in the application --	1-3
A	Patent Abstracts of Japan, volume 9, No. 259 (P-397) (1982), 17 October 1985, & JP, A, 60107654 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K.) 13 June 1985 see abstract cited in the application --	1-3
A	Patent Abstracts of Japan, volume 10, No. 119 (P-453) (2176), 6 May 1986, & JP, A, 60247246 (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K.) 6 December 1985 see abstract --	1-3
A	FR, A, 2010820 (KODAK) 20 February 1970 see claim 4 --	1-3
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
11 May 1988 (11.05.88)		24 June 1988 (24.06.88)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
A	DE, A, 1919724 (HOECHST) 5 November 1970 see claims; page 1, paragraph 1 cited in the application  -----	1

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 8700003  
SA 15849

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 10/06/88. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A- 3527306	06-02-86	JP-A- 61036758 GB-A, B 2164652	21-02-86 26-03-86
FR-A- 2010820	20-02-70	BE-A- 734569	17-11-69
DE-A- 1919724	05-11-70	FR-A- 2045482 US-A- 3671553 GB-A- 1306092 CH-A- 534716 BE-A- 749217	26-02-71 20-06-72 07-02-73 15-03-73 20-10-70

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 87/001

## I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)<sup>6</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int. Cl. 4      G 03 G 9/08

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff<sup>7</sup>

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int. Cl. 4

G 03 G; C 09 B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>8</sup>

## III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup>

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr.
A	DE, A, 3527306 (RICOH) 6. Februar 1986 siehe Zusammenfassung; Ansprüche in der Anmeldung erwähnt	1-3
A	Patent Abstracts of Japan, Band 9, Nr. 259 (P-397)(1982), 17. Oktober 1985, & JP, A, 60107654 (HODOGAYA KAGAKU KOGYO K.K.) 13. Juni 1985 siehe Zusammenfassung in der Anmeldung erwähnt	1-3
A	Patent Abstracts of Japan, Band 10, Nr. 119 (P-453)(2176), 6. Mai 1986, & JP, A, 60247246 (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K.) 6. Dezember 1985 siehe Zusammenfassung	1-3
A	FR, A, 2010820 (KODAK) 20. Februar 1970 siehe Anspruch 4	1-3

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

## IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 1988

Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24 JUN 1988

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

P.C.G. VAN DER PUTTEN

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspr. Nr.
A	DE, A, 1919724 (HOECHST) 5. November 1970 siehe Ansprüche; Seite 1, Abschnitt 1 in der Anmeldung erwähnt  -----	1

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8700003  
SA 15849

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 10/06/88  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A- 3527306	06-02-86	JP-A- 61036758	21-02-86
		GB-A, B 2164652	26-03-86
FR-A- 2010820	20-02-70	BE-A- 734569	17-11-69
DE-A- 1919724	05-11-70	FR-A- 2045482	26-02-71
		US-A- 3671553	20-06-72
		GB-A- 1306092	07-02-73
		CH-A- 534716	15-03-73
		BE-A- 749217	20-10-70

EPO FORM P047D

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82